



TITLE:

# 異常原子価のCrをもつ三角格子物質1T-CrSe<sub>2</sub>の軌道秩序と電荷移動( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

小林, 慎太郎

---

CITATION:

小林, 慎太郎. 異常原子価のCrをもつ三角格子物質1T-CrSe<sub>2</sub>の軌道秩序と電荷移動. 京都大学, 2015, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18812>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2016/01/01に公開; 許諾条件により要旨は2015/04/07に公開

京都大学	博 士（理 学）	氏名	小林 慎太郎
論文題目	異常原子価のCrをもつ三角格子物質1T-CrSe <sub>2</sub> の軌道秩序と電荷移動		
(論文内容の要旨)			
<p>物質中の電子同士が互いに強く相互作用しあう強相関電子系の化合物においては、バンド理論などの従来の理論では記述できない新しい物理現象がしばしば観測されている。その中でも、スピン、軌道、格子などの自由度を複数もつ化合物では、これらの自由度の競合・協力現象に起因した新奇な相転移が期待できる。本論文では、4価のCrイオンを含む化合物が、このような多重自由度をもつ新しい舞台となることを述べている。Cr<sup>4+</sup>イオンを含む化合物は、一般の遷移金属化合物のもつスピンや格子の自由度に加えて、Cr<sup>4+</sup>の特性に由来した以下の2つの自由度をもつ。1つ目は、3重縮退した<math>t_{2g}</math>軌道を2個の<math>d</math>電子が占有することにより生じる軌道占有の自由度である。2つ目は、Cr<sup>4+</sup>イオンがアニオンから電子を奪い、半閉殻である<math>t_{2g}^3</math>のCr<sup>3+</sup>となる価数の不安定性である。本研究では、Cr<sup>4+</sup>のもつ多重自由度の役割を明らかにするため、4価のCrイオンを含む三角格子物質1T-CrSe<sub>2</sub>に着目し、その物性および電子状態を詳細に調べている。第1章で研究背景を説明し、第2章で実験手法を述べている。第3章では、CrSe<sub>2</sub>が磁性、輸送特性、構造の変化する逐次相転移を示すことを明らかにし、その相転移の機構として、軌道・価数秩序という新しいモデルを提案している。第4章では、Cr<sup>4+</sup>イオンのもつ価数の不安定性をアニオン置換および物理圧力により制御することで、多彩な電子相図が実現することを明らかにしている。最後に、第5章にて総括を行っている。以下に第3、4章の概略を記述する。</p> <p>第3章では、CrSe<sub>2</sub>の試料合成、物性測定、相転移の機構について説明した。CrSe<sub>2</sub>の試料合成を前駆体K<sub>0.9</sub>CrSe<sub>2</sub>からのKのデインターカレーション反応により行い、純良な多結晶試料に加えて、単結晶試料を得ることに初めて成功した。磁化率測定において、190 Kおよび170 K付近で温度を下げると磁化率がステップ状に増大する明瞭な異常を観測し、170 Kより低温において磁化率の磁場依存および異方性を観測した。μSR測定の結果も踏まえると、CrSe<sub>2</sub>は低温で磁気秩序を形成することが明らかになった。また、電気抵抗率、ゼーベック係数などの輸送特性においても、これらの温度で明瞭な異常が観測された。これらの相転移に伴う構造変化を調べるため、電子線回折、低温X線回折測定を行い、空間群が室温の<math>P\bar{3}m1</math>から190 K以下で<math>I2/m</math>に、170 K以下で<math>R\bar{3}m</math>に変化することが明らかになった。</p> <p>相転移に伴う磁化率の増大、低温でのCrサイトの局所的な対称性等をもとに、Crの軌道・価数状態の考察を行い、軌道・価数秩序という新しい相転移のモデルを提案した。このモデルでは、それぞれの相転移に伴い、SeからCrへの電荷移動が起き、一部のCrの価数が4価から3価へと変化すると同時に、価数変化を示さない4価のCrの軌道が秩序化する。CrSe<sub>2</sub>の逐次相転移は、Cr<sup>4+</sup>のもつ軌道自由度および価数の不安定性の競合・協力現象に由来すると結論づけた。</p> <p>第4章では、CrSe<sub>2</sub>のアニオン置換および静水圧効果を研究し、Cr<sup>4+</sup>の価数状態の安定性の変化が、物性に与える影響を議論している。定性的には、Seを電気陰性度の大きいSに置換すると、電荷移動が抑制され、Cr<sup>4+</sup>の価数状態が安定化し、Teに置換すると、Cr<sup>4+</sup>の価数状態が不安定化すると考えられる。磁化率の値は、Te置換により増大し、S置換により減少する。これは、静水圧下での磁化率の減少と対応し、典型的な化学圧力効果とみなすことができる。</p> <p>一方、S置換に伴う相転移温度や秩序相の変化は、化学圧力効果では説明がつかない。SeをSに</p>			

2.5%以上置換した試料は、温度を下げると磁化および $a$ 軸長が急激に減少する新たな相転移を示し、母物質と異なる基底状態をもつ。 $\mu$ SR測定の結果から、この相は磁気秩序相ではないことが確認された。以上の結果から、この基底状態は価数変化を伴わない軌道秩序相であると結論づけた。この相の出現は、Seを電気陰性度の大きいSに置換することで、 $\text{Cr}^{4+}$ の価数状態が安定化し、 $\text{Cr}^{3+}$ への価数変化が抑制されたことに起因する。特に、SeをSに3%置換した試料の磁化率および格子定数の温度変化には、4段階の異常が現れた。これはこの組成の近傍において、軌道の自由度と価数の不安定性が最も強く拮抗しているからだと考えられる。実験結果をまとめたアニオン置換の電子相図には合計5つの相が存在するが、この相図は、圧力・温度相図と対応しない。従って、S置換により引き起こされた物性の変化は、単純な化学圧力効果では説明できないものである。

本研究により、 $\text{CrSe}_2$ は軌道自由度および価数の不安定性という新しいタイプの多重自由度をもつ物質であることが明らかになった。

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

スピン、軌道、格子などの複数の自由度をもつ強相関電子系の遷移金属化合物においては、特異な基底状態がしばしば観測されることから、近年盛んに物質探索が行われている。本論文では、新しい複数の自由度をもつ系として、軌道の自由度と価数の不安定性をもつ1T-CrSe<sub>2</sub>に着目しており、その合成および物性について詳細に報告し、相転移の起源を議論している。CrSe<sub>2</sub>は1T型遷移金属カルコゲナイドの1種であり、異常原子価状態にあるCr<sup>4+</sup>が三角格子を形成したきわめて珍しい化合物である。一方、合成の困難さから、過去には物性解明は行われていない。本論文では、1T-CrSe<sub>2</sub>の純良な試料を合成し、その物性を詳細に調べることで、この化合物における複数の自由度の役割を明らかにし、軌道・価数秩序という新しい相転移のモデルを提案している。

CrSe<sub>2</sub>の合成は、単純な固相反応法では行うことができず、KCrSe<sub>2</sub>からのKイオンのデインターカレーション反応により行われる。申請者は、前駆体K<sub>x</sub>CrSe<sub>2</sub>のKの充填量を最適化することで、純良なCrSe<sub>2</sub>の合成が可能になることを見出し、さらに、これまで得られていなかった単結晶試料を合成することに成功している。

また、磁化率、輸送特性、構造変化等を調べることによって、CrSe<sub>2</sub>の相転移の詳細を明らかにしている。特に詳細な構造解析により、CrSe<sub>2</sub>が超構造の形成を伴う2段階の構造変化を示し、その一つが温度を下げると系の対称性が上昇するという特異な性質をもつことを明らかにしている。このような新奇な物性は、Cr<sup>4+</sup>のもつ軌道の自由度および価数の不安定性の競合・協力現象により引き起こされたと結論づけている。このように、物性を詳細に調べるだけでなく、軌道・価数秩序というこれまでにない相転移のモデルを見出したことは、特筆に値する。

さらに、電気陰性度の異なるアニオンをCrSe<sub>2</sub>のSeサイトに部分置換することで、Cr<sup>4+</sup>の価数の安定性を制御し、アニオン置換効果を詳細に調べている。特に、S置換を行った試料では、母物質と異なる基底状態をとることを明らかにし、基底状態が価数変化を伴わない軌道秩序相であると結論づけている。このように、価数の安定性を変化させることによって、基底状態が大きく変化したことから、本論文で提案した軌道・価数秩序の妥当性を確認している。

以上のように、本論文は、CrSe<sub>2</sub>におけるCr<sup>4+</sup>イオンのもつ軌道の自由度と価数の不安定性の重要性を明らかにし、Cr<sup>4+</sup>を含む化合物が複数の自由度をもつ強相関電子系化合物の物性研究の新たな舞台となることを示している。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年1月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 27年 4月 7日以降